



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 341 593
A2

①

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: 89103118.4

⑤ Int. Cl.⁴ C08G 65/32 , B01F 17/00

③ Anmeldetag: 05.05.89

④ Priorität: 11.05.88 DE 3816125

⑥ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.89 Patentblatt 89/46

⑦ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

⑧ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑨ Erfinder: Uhrig, Heinz
Feldbergstrasse 59
D-6374 Steinbach/Taunus(DE)
Erfinder: Weide, Joachim
Im Stückes 63
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑩ Modifizierte Blockpolymerisate, ihre Herstellung und Verwendung.

⑪ Die ständig spezifischer werdenden Anforderungen an die Eigenschaften von Pigmenten, besonders auf dem Drucksektor machte die Entwicklung gezielter Dispersions-, Emulgier- und Kupplungshilfsmittel notwendig.

Erfindungsgemäß werden aus Oxalkylaten von aliphatischen bzw. cyclischen, in erster Linie primären Diaminen oder Polyaminen, bzw. aus durch vorherige Verknüpfung solcher Oxalkylate mit Dicarbonsäuren entstandenen Blockpolymerisaten (mit wiederkehrenden Struktureinheiten des vorgenannten Oxalkylat-Typs), durch die Veresterung der endständigen Hydroxygruppen in diesen Aminoxalkylaten mit Fettsäuren bzw. aromatischen Carbonsäuren und/oder Harzsäuren, sowie gegebenenfalls nachträgliche Umsetzung von noch vorhandenen freien Hydroxygruppen mit Dicarbonsäuren und Sulfat zu den entsprechenden (anionische Reste aufweisenden) Halbestern neue Substanzen erhalten, die für die verschiedensten Anwendungsbereiche auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Mittel geeignet sind und sich z.B. bei der Herstellung von Azcpigmenten zur Verbesserung der optischen Eigenschaften einsetzen lassen.

EP 0 341 593 A2

Modifizierte Blockpolymerisate, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft das Gebiet oberflächenaktiver Substanzen, die beispielsweise als umweltfreundliche Dispergier- und Präparationsmittel für die Erzeugung von Farbmitteldispersionen, als Emulgiermittel für die Herstellung von Fett- und Mineralölemulsionen, als Kupplungshilfsmittel in der Synthese von Azopigmenten sowie als Färbereihilfsmittel, Netz- und Egalisiermittel eingesetzt werden können.

- Bei der Herstellung von Präparationen von Farbmitteln, insbesondere von Pigmenten für die Anwendung in wäßrigen und organischen Medien werden häufig nicht-ionogene, anionaktive und auch kationaktive Tenside verwendet. Durch die oberflächenaktiven Eigenschaften solcher Tenside werden die coloristischen Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungsmedien auf dem Drucksektor wesentlich beeinflusst. Auch bei der Herstellung von Azopigmenten und löslichen Azofarbstoffen werden üblicherweise zum besseren Ablauf der Kupplungsreaktion Tenside benutzt.

Aus der deutschen Auslegeschrift 10 81 226 sind bereits oberflächenaktive polymere Verbindungen bekannt, die durch Oxopropylierung und Oxethylierung von aliphatischen primären Diaminen erhältlich sind und welche als Reinigungsmittel bzw. Dispergiermittel für Kalkseifen verwendet werden.

- In den deutschen Auslegeschriften 21 56 603 und 22 36 906 werden wäßrige flockungsstabile Pigmentdispersionen beschrieben, die unter Zuhilfenahme von Blockpolymerisaten aus oxalkylierten aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Diaminen zubereitet sind.

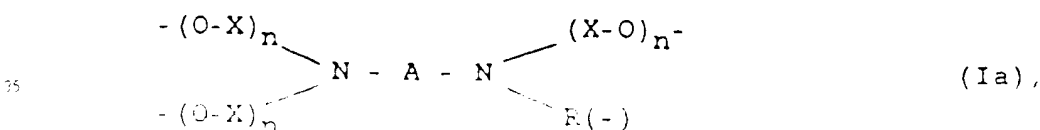
Die deutsche Offenlegungsschrift 22 60 969 erwähnt Monocarbonsäureester von Diaminoethylaten und ihre Eignung als Arzneimittel.

- Weiterhin werden in der japanischen Patentbekanntmachung Sho-59-071486 Blockpolymerisate von Ethylendiaminderivaten mit einem Alkylendioxyd als Hilfsmittel beim Klotzen von Dispersionsfarbstoffen auf hydrophoben Synthesefasern erläutert. Schließlich sind aus der japanischen Patentbekanntmachung Sho-60-024229 styrolmodifizierte, teils mit Schwefelsäure sulfatierte Blockpolymerisate von oxalkylierten Alkyldiaminen für den Einsatz als Egalisiermittel beim Färben von synthetischen Materialien bekannt.

- Erfindungsgemäß wurden nun strukturell modifizierte Blockpolymerisate ähnlichen Typs gefunden, die im Falle ihres Einsatzes auf den eingangs genannten Anwendungsgebieten gegenüber den Verbindungen vom Stand der Technik vielseitig verbesserte oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Verbindungen mit der Struktur eines durch mehrfache, gegebenenfalls unterschiedliche Veresterung modifizierten Blockpolymerisates (I), formelmäßig aufgebaut aus

- a) 1 bis 10, vorzugsweise bis zu 5, trivalenten oder tetravalenten Blockoxalkylat-Einheiten auf Basis von Diaminen oder Polyaminen (Aminoxalkylate) mit der allgemeinen Formel (Ia)



- b) monovalenten durch die allgemeine Formel (Ib)
 -Z- (Ib)
 symbolisierten Säureresten,
 und im Falle des Vorhandenseins von zwei oder mehreren Formeleinheiten (Ia) zusätzlich aus
 c) divalenten Gruppen der allgemeinen Formel (Ic)
 -CO-B-CO- (Ic).

- Wobei jede der gezeigten freien Valenzen in den Formeleinheiten (Ia) so definiert ist, daß sie unabhängig voneinander mit jeweils einer Formeleinheit (Ib) oder einer Valenz der Formeleinheit (Ic) direkt verbunden

ist, und die Bezeichnung "Aminoxalkylat" im allgemeinen die Bezeichnung für eine oder mehrere durch eine Gruppe der Formel NR (wobei R Wasserstoff, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ oder eine Gruppe der Formel -X-O- mit einer wie oben definierten freien Valenz ist, oder für eine Kombination von mehreren) unterbrochen ist, oder für eine Kombination

X für gleiche oder verschiedene Gruppen der Formeln $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, wobei die letztere Formel hier und im folgenden auch die Formel $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ einschließen soll.

n für gleiche oder verschiedene Zahlen von 1 bis 100, insbesondere 1 bis 20,

5 R für eine $\text{C}(\text{X})\text{-C}_3$ -Alkylgruppe oder eine divalente Gruppe der Formel $-(\text{X}-\text{O})_n-$ mit einer wie oben definierten, durch (-) angedeuteten freien Valenz,

B) für einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen aliphatischen Rest, einen aromatischen oder araliphatischen Rest mit jeweils 1 bis 60 C-Atomen, vorzugsweise für geradkettiges C₁-C₆-Alkyl, einen Alkylrest einer Dicarbonsäure auf Basis dimerser C₁₀-C₂₄-Fettsäuren, Cyclohexyl, C₆-C₁₂-Aryl oder eine Gruppe der Formel -CH=CH- oder -CH₂CH(SO₃M)-, worin M für ein Kation steht und die letzte

19. Formel hier und im folgenden auch die Formel $-\text{CH}(\text{SC}_3\text{M})\text{CH}_2-$ einschließen soll, und

Z für gleiche oder verschiedene Reste Z' bis Z'' , worin

2' Wasserstoff.

C₂ – einen Acrylrest der Formel R¹-CO-, in der R¹ ein geradkettiger, gesättigter oder ungesättigter C₃-C₂₂-aliphatischer H.W.-Rest, der nicht durch ein oder zwei Hydroxygruppen oder durch einen C₆-C₁₂-Aryl- oder C₆-C₁₂-Hydroxyary rest substituiert sein kann, vorzugsweise ein Alkylrest einer Fettsäure mit 12 bis 18 C Atomen.)

20 Z³ einen Acylylrest der Formel R³-CO-, in der R³ ein geradkettigen, verzweigtes oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen KW-Rest mit 1 bis 6 C-Atomen, der noch durch C₁-C₁₂-Aryl substituiert sein kann, oder einen Phenyl- oder Naphthylrest oder einen ein- bis dreifach substituierten Phenyl- oder Naphthylrest, wobei die Substituenten aus der Reihe C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Sulfo, Hydroxy, Amino, C₁-C₁₂-Alkylamino, Di-(C₁-C₁₂-alkyl)amino, C₂-C₅-Acylamido, Acetacetamido, Aminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl und Di-(C₁-C₄-alkyl)amino-carbonyl ausgewählt sind,

Z¹ einen Acylrest einer monofunktionellen Harzsäure vom Koloconiumtyp,

25 Z³ eine Gruppe der Formel -SO₃M, in der M ein Kation bedeutet, oder einen Ary rest der Formel -CO-B-COOM in der B die definierte Bedeutung hat und M für ein Kation steht, und

Z² einen Acylyrest der Formel -CO-B-COO- (X-O)_m-Y-R³, in der B und X die genannten Bedeutungen haben, Y eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel CO bedeutet, m im Falle Y = CO seine Zahl von 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 50, und im Falle Y = direkte Bindung eine Zahl von 0 bis 150, vorzugsweise 0 bis 50, und R³ ein gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, aromatischer oder araliphatischer C₃-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Y-R³ ein Alkylrest einer Fettsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, ein C₈-C₂₀-Alkylrest eines Fettalkohols, ein Acylrest einer monofunktionellen Harzsäure, Phenyl, Naphthyl, C₇-C₂₀-Alkylphenyl oder C₁₁-C₂₄-Alkylnaphthyl, sind

35 bedeuten wobei mindestens ein Rest Z ein Rest aus der Gruppe Z^2 , Z^4 und Z^5 ist, stehen.

Von besonderem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Struktur (I), in der

A für C₂-C₅-Alkylen, für eine Gruppe der Formel -C₅H₁₀-(C₁-C₄-Alkylen)-C₅H₁₀- oder der Formel --(C₅H₁₀-NR)_n-C₅H₁₀-.

Abb. 12.14: 4-Substituierte α,β -Unsättigte Carbonylverbindungen. Die Substituenten A, B, C und R' stehen für 1- oder 2- und 3- und 4-Substituenten. A, B, C und R' stehen für 1- oder 2- und 3- und 4-Substituenten. A, B, C und R' stehen für 1- oder 2- und 3- und 4-Substituenten.

*) zu 30 bis 100 % für Gruppen der Formeln $-CH_2CH_2-$

45 B: 10: C₁₀-C₁₂-Alkyl, ein Alkylrest einer Dicarbonsäure auf Basis dimerser ungesättigter C₆-C₈-Fettsäuren, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenyl, eine Gruppe der Form: -OH=CH- oder -CH₂CH(SO₃M)-, wenn M für ein Kation steht, und

2. für gleiche oder verschiedene Reste Z^1 bis Z^5 , worin Z^1 , Z^2 , Z^4 und Z^5 die obengenannte Bedeutung haben und

Z³ Phenyl, Naphthyl, ein- bis dreifach substituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wobei die Substituenten aus der Reihe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Acetamido oder Acetoacetamido ausgewählt sind, und

[illegible]

2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 2681, 26

Background on the "Intelligence" of a Domestic Student in the case of "Tender" Learning as

25 % insbesondere mindestens 50 % aus Resten der Formeln Z^1 , Z^2 , Z^4 , Z^5 und Z^6 ausgewählt ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit der Struktur (I), dadurch gekennzeichnet, daß man Diamin-oxalkylate der Formel (Ia), in der die freien Valenzen durch $Z^1 =$ Wasserstoff abgesättigt sind, teilweise oder ganz mit Verbindungen der Formel H-Z, wobei Z eine oder mehrere der obengenannten Bedeutungen Z^2 bis Z^6 und mindestens eine davon die Bedeutung $Z^1 = Z^1$ oder Z^6 hat, in einer oder mehreren Stufen unter Veresterung umsetzt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Aminoxalkylate (Blockpolymerisate) der Formel (Ia) können nach üblichen Methoden aus Diaminen oder Polyaminen durch Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid hergestellt werden oder sind vielfach als solche im Handel erhältlich. Bevorzugte Blockpolymerisate basieren auf aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen und Polyaminen, wie beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminhexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminododecan, 1,12-Diamindodecan, insbesondere die genannten Diamine mit einer geraden Zahl an C-Atomen sowie 1,3-Diaminopropan und 1,5-Diaminopentan, oder deren Mischungen sowie Bis-(4-amino-cyclohexyl)-methan, 1,1-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan, Diethylentriamin, Dipropylen-triamin, Triethylentetramin, Dipropylen-tetramin, Tetraethylen-pentamin, 2-Methylamino-ethylamin, 2-Ethylamino-ethylamin, 3-Methylamino-propylamin, N-Methyl-dipropylentriamin oder deren Mischungen.

Die Oxalkylierung der Amine zur Herstellung der Basis-Blockpolymerisate (Ia) erfolgt nach üblichen Methoden, vorzugsweise mit Alkalihydroxiden oder -alkoxiden als Katalysator, bei 100 - 200 °C, insbesondere bei 140 - 180 °C. Die Menge an Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung beider Epoxide wird so bemessen, daß vorzugsweise eine stabile Emulgierbarkeit oder eine völlige Löslichkeit der gebildeten Basis-Blockpolymerisate in Wasser erreicht wird. Zweckmäßig wird pro reaktionsfähige Stelle im Diamin-Molekül d. h. pro Wasserstoffatom der vorhandenen primären und sekundären Aminogruppen, jeweils 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 5 bis 25 Moleküle Epoxid eingesetzt. Die Menge des angelagerten Alkylenoxids bemißt sich auch nach dem beabsichtigten Einsatzzweck und damit nach dem angestrebten Grad der Hydrophilie.

Als Alkalihydroxid eignen sich Kaliumhydroxid oder bevorzugt Natriumhydroxid, als Alkalialkoholat Natriummethylat oder -ethylat. Die Konzentration der alkalischen Katalysatoren soll bevorzugt bei 0,05 - 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Amin, bei Beginn der Oxalkylierung sein. Die Oxalkylierung kann drucklos oder in Druckgefäßen mit Propylenoxid oder bevorzugt mit Ethylenoxid oder Mischungen von beiden durchgeführt werden, wobei das Alkylenoxid gasförmig oder flüssig zugeführt werden kann. Der Arbeitsdruck beträgt in der Regel 1 - 10, vorzugsweise 2 - 4 bar.

Die eigentliche Umsetzung zur Erzeugung der erfindungsgemäß modifizierten Blockpolymerisate der allgemeinen Struktur (I) aus den Basis-Blockpolymerisaten (Ia) erfolgt in ein oder mehreren Reaktionsstufen, wobei die Einführung der Reste Z mit der Bedeutung Z^1 , Z^2 , Z^4 und Z^5 in der Regel durch Umsetzung mit entsprechenden Carbonsäuren der Formel $R^1\text{-COOH}$, $R^2\text{-COOH}$, Harzsäuren bzw. Dicarbonsäuren der Formel HOOC-B-COOH oder deren Anhydriden vorgenommen wird.

Beispielsweise kann man auf diese Art einen Teil oder alle Hydroxygruppen der oxalkylierten Aminverbindungen (Basis-Blockpolymerisate) mit den vorstehend genannten Carbonsäuren verestern. Es ist es möglich, Gemische solcher Carbonsäuren einzusetzen. In der Regel ist es vorteilhaft, monofunktionelle Carbonsäuren in einer ersten Reaktionsstufe zur Veresterung eines Teils der vorhandenen Hydroxygruppen zu benutzen und danach in einer zweiten Reaktionsstufe mit Dicarbonsäuren zu verestern, wobei in der zweiten Reaktionsstufe je nach angewandeter Menge an Dicarbonsäure anionische Reste vom Typ freier Carboxylatgruppen eingeführt werden, oder, vor allem bei einem Unterschuß an Dicarbonsäure, eine Vernetzung der Basismoleküle über die Dicarbonsäuren stattfindet.

Als Carbonsäuren der Formel $R^1\text{-COOH}$ eignen sich beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, wie beispielsweise Octansäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Heptadecansäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachidsäure, Behensäure, 10-Undecensäure, Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, 6*c*- und 6*t*-Octadecensäure, Eicensäure, Ölsäure, Linol-

säure, Linolensäure, gerbäurige Fettsäuren mit 1 bis 16 C-Atomen, wie Mannigleyssäure, Gerbäurige Fettsäuren und deren Gemische, wie sie durch Friedel-Crafts-Friedel-Crafts-Verfahren, aromatischen Katalysatorkomplexe, beispielsweise Phenol, *o*- und *p*-Kresol, Guayacol, Salicylsäure, *o*-Naphthol oder *β*-Naphthol, oder durch andere Verfahren, wie beispielsweise durch Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen, erhalten werden können.

von stark sauren oder säureabspaltenden Katalysatoren, wie z. B. Bortrifluorid, Aluminiumchlorid, p-Tololsulfonsäure, Methansulfonsäure, Mineralsäuren oder Ionenaustauschern bei Temperaturen zwischen 50 - 200 °C, vorzugsweise 120 - 160 °C, ggfs. im organischen Medium, wobei auf 1 Mol der genannten Phenole oder Naphthole 0,5 - 1,1 Mol vorzugsweise 0,9 - 1 Mol der ungesättigten Fettsäuren verwendet werden, erhältlich sind.

Als Carbonsäuren $R^3\text{-COOH}$ eignen sich beispielsweise Monocarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Heptansäure, weiterhin aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure, Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure, Salicylsäure, o-, m- und p-Tolylsäuren, -Methoxy- und -Ethoxybenzoesäuren, -Acetoacetamidobenzoesäuren und -Acetamidobenzoesäuren, Phenyllessigsäure oder Naphthoesäuren, insbesondere Oxynaphthoesäuren, beispielsweise 3-Hydroxy-1-naphthoesäure, 3-Hydroxy-2-naphthoesäure, 4-Hydroxy-2-naphthoesäure, 5-Hydroxy-1-naphthoesäure, 5-Hydroxy-2-naphthoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthoesäure und 7-Hydroxy-2-naphthoesäure.

Als Carbonsäuren $Z^4\text{-H}$ eignen sich unmodifiziert oder modifizierte Naturharzsäuren vom Kolophoniumtyp oder reaktionsfähige Derivate davon, vorzugsweise Harzsäuren wie Abietinsäure, Denydrabietsäure, Tetrahydroabietinsäure, Lävopimarsäure, Dextropimarsäure oder Isodextropimarsäure, wie sie in handelsüblichen Kolophoniumarten vorliegen, sowie modifizierte Harzsäuren, wie disproportionierte, hydrierte und dimerisierte Naturharzsäuren.

Zur Einführung der Gruppen Z^5 kann man das Basis-Diamin oxalkylat (Ia) oder teilveresterte Diaminoxalkylate mit Carbonsäuren der definierten Formel $\text{HOOC-B-COO-(X-O)}_n\text{-Y-R}^3$ verestern, wobei solche Carbonsäuren insbesondere aus Fettalkoholen oder Addukten von Ethylenoxid und oder Propylenoxid an Fettsäuren, Fettalkoholen, Phenolen, Naphtholen, Alkylphenolen oder Alkynaphtholen durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zugänglich sind. Es ist auch möglich, wie es weiter unten erwähnt wird, zunächst mit den Dicarbonsäuren durch Halbveresterung anionische Gruppen in das Basis-Oxalkylat einzuführen und die freien Carboxygruppen dann mit Fettalkoholen, oxalkylierten Fettsäuren oder oxalkylierten Fettalkoholen umzusetzen.

Die Verknüpfung mehrerer Blockpolymerisateinheiten der Formel (Ia) kann durch Umsetzung der Basisblockpolymerisate in einer ersten Reaktionsstufe durch Veresterung mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren der Formel HOOC-B-COOH im Molverhältnis von 2 : 1 bis 10 : 9, vorzugsweise 2 : 1 bis 5 : 4, erfolgen. Als Dicarbonsäuren eignen sich zur Verknüpfung vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 - 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 1,5-Pentandicarbonsäure, 1,6-Hexandicarbonsäure oder 1, 10 Decandicarbonsäure, aber auch beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure oder Terephthalsäure.

Anstelle der Carbonsäuren können zur Veresterung auch, soweit vorhanden, die Anhydride oder reaktive Carbonsäurederivate eingesetzt werden, beispielsweise im Falle von Umesterungsreaktionen andere Ester der Carbonsäuren.

Die erfindungsgemäße Verknüpfung zweier oder mehrerer Blockpolymerisateinheiten, die schon an einem Teil der Polyglykoletherketten endständig mit Monocarbonsäuren verestert sind, kann vorzugsweise in einer zweiten Reaktionsstufe durch Veresterung mit den obengenannten Dicarbonsäuren durchgeführt werden, wobei vorzugsweise wiederum ein Verhältnis von Blockpolymerisat zu Dicarbonsäure von 2 : 1 bis 10 : 9 gewählt wird, ausgenommen von dem Fall, in dem das teilveresterte Basis-blockpolymerisat nur noch eine freie Hydroxygruppe besitzt. In dem letztgenannten Fall ist nur ein Molverhältnis von etwa 2 : 1 sinnvoll.

Es ist allerdings auch möglich, die Umsetzung der Basis-Blockpolymerisate mit Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren in einer Reaktionsstufe durchzuführen, wobei dann in der Regel Gemische von mehrkernigen und einkernigen veresterten Blockpolymerisaten entstehen.

Die Veresterung der Basis-Blockpolymerisate (Ia) mit den Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren kann nach an sich üblichen Veresterungsmethoden erfolgen. Die einzuhaltende Reaktionstemperatur liegt dabei in der Regel zwischen Raumtemperatur und 240 °C, je nach Veresterungsmethode. Bevorzugt wird zur Erhöhung der Ausbeute die Veresterung in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt, das als Schlepptomittel zum Entfernen des Reaktionswassers geeignet ist. Beispielsweise kann die Veresterung in einem sauren, sauren oder basischen Medium bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, vorzugsweise bei 120 bis 160 °C, unter

von meist in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% von Methyl- oder Äthylat, pro Mol Ester, vorzugsweise Natriummethylat bei 150 - 200 °C, insbesondere 160 - 180 °C, unter

Abdestillieren des freierwerdenden Alkanols bzw. Methanols, erfolgen. Die in der ersten oder zweiten Reaktionsstufe erhaltenen veresterten Blockpolymerisate sind als solche wertvolle oberflächenaktive Mittel und können im Sinne der Erfindung eingesetzt werden.

Zur Einführung von anionischen Gruppen können die Basis-Blockpolymerisate oder die teilweise mit Monocarbonsäuren veresterten Blockpolymerisate, sofern letztere noch freie Hydroxygruppen aufweisen, beispielsweise mit Schwefelsäure, Amidosulfonsäure oder Chlorsulfonsäure oder entsprechenden Anhydriden umgesetzt werden, wobei Sulfatgruppen eingeführt werden. Nach einer anderen Variante werden die Basis-Blockpolymerisate oder die teilveresterten Blockpolymerisate mit einem Überschuß an Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden zu den entsprechenden Halbestern umgesetzt. Als Dicarbonsäuren eignen sich die bereits obengenannten zur Vernetzung der Blockpolymerisateinheiten der Formel (IIa) geeigneten Dicarbonsäuren der Formel HOOC-B-COOH und deren Anhydride.

Vorzugsweise werden die anionischen Gruppen durch Reaktion mit Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid durch Mischen und Verrühren bei $20 - 100^\circ\text{C}$, bevorzugt bei $40 - 80^\circ\text{C}$, in Anwesenheit von Alkalihydroxiden umgesetzt. Die Konzentration der Alkalihydroxide soll vorzugsweise $0,1 - 1,0$ Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, betragen. Im Fall von Maleinsäureanhydrid ist es wegen der Sublimationsneigung vorteilhaft, in Druckgefäßen unter einem Überdruck von $0,2 - 1$ bar Stickstoff oder Luft zu arbeiten und für kräftiges Durchmischen zu sorgen, da zu Beginn der Reaktion das geschmolzene Maleinsäureanhydrid mit den teilveresterten Oxaalkylen schlecht mischbar ist.

Im Fall von eingeführten Maleinsäurehalbestergruppen ist es außerdem vorteilhaft, diese Halbesterguppen in die entsprechenden Sulfobernsteinsäurehalbestergruppen zu überführen. Dies gelingt beispielsweise durch Zugabe wässriger Lösungen von Sulfiten oder Hydrogensulfiten zu den Verbindungen, die Maleinsäurehalbestergruppen aufweisen. Pro Mol Maleinsäurehalbestergruppe werden $1,0 - 1,5$, vorzugsweise $1,0 - 1,1$ Mol schweflige Säure in Form von Alkali- oder Erdalkalisulfiten oder -hydrogensulfiten oder -pyrosulfiten eingesetzt. Die Umsetzung wird in der Regel in Gegenwart von etwa $50 - 85\%$ Wasser, bezogen auf die gesamte Lösung bzw. Mischung, durchgeführt. Die Wassermenge ist abhängig von der Löslichkeit der zugrundeliegenden Sulfobernsteinsäurehalbestersalze und der Viskosität der Lösungen. Die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von Sulfiten mit den Maleinsäurehalbesterverbindungen beträgt in der Regel $20 - 100^\circ\text{C}$, insbesondere $40 - 80^\circ\text{C}$.

Während sich die Sulfiten besonders zur Bildung der Dialkalisalze der Sulfobernsteinsäurehalbester eignen, ist es bei der Anlagerung von Hydrogensulfiten möglich, durch Neutralisation mit Basen wie Ammoniak, niedermolekularen Alkylaminen oder Alkylolaminen oder von entsprechenden Alkylenoxidadдукten, wobei pro Mol Amin oder Alkylolamin bis zu etwa 150 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder beide Alkylenoxide angelagert und pro reaktionsfähiges Wasserstoffatom der genannten Verbindungen bis zu 150, vorzugsweise $5 - 30$ Moleküle Ethylenoxid oder Propylenoxid oder beide angelagert sind, den Grad der Hydrophilie zusätzlich zu beeinflussen. Als Vertreter der Alkylamine oder Alkylolamine seien genannt Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, Monocethanolamin, Monopropanolamin, Monoisopropanolamin, Monobutanolamin, Monoisobutanolamin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Dibutanolamin, Triethanolamin, Tripropanolamin oder Tributanolamin sowie Di- und Polyamine wie Ethylendiamin, Ethylendiamin, Triethylendiamin, Propylendiamin, Diisopropylendiamin, Diisopropylendiamin oder Triisopropylendiamin.

Der am Beispiel der Sulfobernsteinsäurehalbestergruppen beschriebene Kationenaustausch kann auch bei den Verbindungen der Struktur (I) erfolgen, die andere anionische Gruppen aufweisen. Dabei werden die Verbindungen in ihrer Säureform eingesetzt und in analoger Weise durch Neutralisation mit den obengenannten Aminen oder anorganischen Basen in die entsprechenden Salze überführt. Auch andere übliche Kationenaustauschverfahren können angewendet werden.

Während bei der Sulfatierung mit Amidosulfonsäure die Ammoniumsake der Schwefelsäurehalbester anfallen, entstehen bei der technisch interessantesten Ausführungsform mit gasförmigen Schwefeltrioxid in Mischungen mit Inertgas sowie auch bei der Sulfatierung mit Chlorsulfonsäure Schwefelsäurehalbester in der Säureform, aus denen leicht die gewünschten Salze durch Neutralisation mit entsprechenden anorganischen oder organischen Basen hergestellt werden können. Zu dieser Neutralisation werden bevorzugt die Alkalihydroxide eingesetzt, die zu den sehr gut wasserlöslichen Alkalisalzen der erfindungsgemäßen Blockpolymerisate führen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Beispiele in der folgenden Tabelle angegeben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen vielseitige vorteilhafte Eigenschaften auf. Sie gehören zu der Klasse der oberflächenaktiven Verbindungen nach DIN 53900, senken die Oberflächenspannung nach der Ringbaldemethode (DIN 53914) und sind nach DIN 53910 als Benetzungsmittel, Emulgatoren, Dispergiermittel

53902) als nichtschäumende bzw. schwachschäumende oberflächenaktive Stoffe zu bezeichnen. Bei geeignetem Hydrophilierungsgrad zeigen sie ausgezeichnetes Netzvermögen für Baumwolle nach der Tauchnetzmethode (DIN 53901) bei gleichzeitig gutem Egalisierverhalten nach DIN 53504. Sie besitzen ein sehr gutes Flockungsschutzvermögen gegenüber Pigmenten und Farbstoffen (DIN 53908) und eine sehr gute Wasserverteilungswirkung als Reinigungsverstärker (DIN 53990) sowie eine gute Auswaschbarkeit als Schmelzmittel (DIN 53504). Die Produkte sind biologisch abbaubar.

Die erfindungsgemäßen Substanzen können aufgrund ihrer vielseitigen oberflächenaktiven Eigenschaften für ein breites Spektrum von Anwendungen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung der Verbindungen der obengenannten Struktur (I) als oberflächenaktive Mittel. Von besonderem Interesse ist die Verwendung für den Einsatz als Kupplungsmittel und Emulgator bei der Herstellung von Azofarbstoffen, insbesondere von Azopigmenten, als Dispergiermittel und Verteilungsmittel für die Feinverteilung und Stabilisierung von schwerlöslichen oder unlöslichen Farbstoffen, vorzugsweise für die Herstellung von gut fließbaren Pigmentdispersionen für den wässrigen Druckfarbensektor oder zur Herstellung von Präparationen von Dispersionsfarbstoffen, wie sie bevorzugt zum Färben von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, wie Baumwolle, Wolle, Zellulose, Zellwolle, Zelluloseacetat, Zellulosetriacetat, Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril, oder von Fasermaterialien, die diese Stoffe enthalten, verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Substanzen eignen sich als Additive und Emulgatoren, wie z. B. als Korrosionsschutzzusätze, als Zusätze für die Herstellung von Kühlschmiermitteln und Kaltwalzölen in der Metallverarbeitungsindustrie. Weiterhin können die Substanzen als Dispergier- und Emulgiermittel für die Herstellung von Reinigungsverstärkern, Carrier-Emulsionen und Formulierungen für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln verwendet werden. Sie eignen sich ebenfalls als Netz- und Egalisiermittel in der Färberei.

Die Verbindungen können einzeln, als Gemische oder in Kombination mit anderen nichtionogenen, anionaktiven und oder kationaktiven Tensiden, Gerüstsubstanzen und anderen üblichen Zusätzen oder Hilfsstoffen zur Anwendung kommen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. Druckangaben sind Überdruck, bezogen auf Atmosphärendruck, sofern nichts anderes angegeben ist. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

Zur Charakterisierung der hergestellten Verbindungen ist in mehreren Beispielen die Hydroxylzahl oder die Säurezahl angegeben. Die Hydroxylzahl ist die Menge KOH in mg, welche notwendig ist, um die Menge an Essigsäure zu neutralisieren, die bei der Acetylierung von 1 g der Verbindung verbraucht wird. Die Säurezahl ist die Menge an KOH in mg, die zur Neutralisation von 1 g der Verbindung benötigt wird.

Herstellungsbeispiele

1a) Diaminoethan + 32 EO

50 Teile 1,2-Diaminoethan werden unter Rühren und Zuführen von 1.175 Teilen Ethylenoxid (EO) ohne Zugabe eines Katalysators unter Aufrechterhalten eines Drucks von 2 - 4 bar bei einer Anfangstemperatur von 80 °C und einer Endtemperatur von 140 °C oxethyliert. Nachdem alles Ethylenoxid in das Reaktionsgemisch gedrückt worden ist, läßt man noch eine Stunde bei 130 - 140 °C röhren. Das erhaltene Produkt hat eine Hydroxylzahl von 155.

1b) Ester von 1a) mit 3 Moläquivalenten Talgfietsäure

146,8 Teile Oxethylat 1a) werden mit 63,7 Teilen handelsüblicher Talgfietsäure auf 70 - 80 °C erwärmt und unter Stickstoffgas eine Stunde lang gerührt. Nach Zugabe von 1,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 150 Teilen Xylol wird 16 Stunden lang auf 150 - 160 °C erhitzt, wobei das Reaktionswasser durch Aukreisen entfernt wird. Nach Abkühlen auf 100 °C wird das Reaktionsgemisch mit 100 Teilen Xylol verdünnt.

443,4 Teile Oxethylat 1a) werden mit 181,2 Teilen handelsüblichem Fettsäuregemisch bei 70 - 80 °C

erwärmt und unter Stickstoffgas eine Stunde lang gerührt. Nach Zugabe von 12 Teilen Zinnpulver, 4,0 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 150 Vol.-Teilen Xylol wird 16 Stunden lang auf 150 - 160°C erhitzt und das Reaktionswasser durch Auskochen entfernt. Nach Abdestillieren des Xylols erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 25.

5

3) Mischester von 1a) mit 2 Moläq. Talgfettsäure und 2 Moläq. Phthalsäure (Halbester)

146.8 Teile Oxetynylat (1a) werden analog (1b) mit 55.8 Teilen handelsüblicher Talgfettsäure bis zu einer Säurezahl von 16 verestert und anschließend in Gegenwart von 0,2 Teilen pulverisiertem Ätznatron mit 29,6 Teilen Phthalisäureanhydrid innerhalb von 5 Stunden bei 80 - 90 °C umgesetzt. Durch Zugabe einer Lösung von 440 Teilen Wasser und 16 Teilen Ätznatron wird anschließend auf pH 6,8 - 7,0 eingestellt. Die Menge des zugesetzten Wassers liegt vorzugsweise zwischen 50 und 85 % der fertigen Produktlösung.

•

4) Mischester auf Basis von 1a), 2 Moläq. Talgfettsäure und 2 Moläq. Sulfobernsteinsäurehalbestergruppen

146,8 Teile Oxethylat 1a) werden analog Verbindung 1b) mit 83,7 Teilen handelsüblicher Talgfettsäure bis zu einer Säurezahl von kleiner als 15 verestert und anschließend in Gegenwart von 0,1 Teilen pulverisiertem Alzinatron mit 19,2 Teilen Maleinsäureanhydrid innerhalb von 4 Stunden bei 70 - 80 °C verestert und anschließend durch Zugabe einer Lösung von 24,7 Teilen Natriumsulfid in 508 Teilen Wasser zum Sulfosuccinat umgesetzt.

25 5a) Diamincetran + 4 PO + 24 EO

50 Teile 1,2-Diaminoethan werden unter Rühren und Zuführen von 183,3 Teilen Propylenoxid (PO) bei 90 - 110 °C oxalkyliert und nach Zugabe von 3 Teilen Natriummethylat und Entfernen des Methanols unter reduziertem Druck mit 879,6 Teilen Ethylenoxid bei 120 - 140 °C bei 3 - 5 bar umgesetzt. Das erhaltene Produkt hat eine Hydroxylzahl von etwa 163.

5b, Ester aus 5a) und 2 Moläq. Rizinenfettsäure und 2 Moläq. Phthalsäure

137,8 Teile Oxalkylat 5a) wurden mit 56 Teilen handelsüblicher Rizinenfettsäure analog Verbindung 1b) bis zu einer Säurezahl von kleiner als 18 verestert und anschließend in Gegenwart von 0,2 Teilen pulverisiertem Ätznatron mit 29,6 Teilen Phthalsäureanhydrid innerhalb von 5 Stunden bei 80 - 90 °C umgesetzt. Durch Zugabe einer Lösung von 764 Teilen Wasser und 188,2 Teilen eines Addukts aus Triethylamin und 10 Moll-% Ethylenoxid (z.B. von BASF) wurde ein 6,5 - 7,6 g/L lösliches

3

6. Ester aus 5a) und 1 Mol-% Tallölsäure und 1 Mol-% 2-Acetacetoamidobenzoesäure

137,8 Teile Oxethylat 500 werden mit 28,2 Teilen handelsüblicher Tallölsäure entsprechend 1b) bis zu einer Säurezahl von weniger als 20 verestert, ohne das Xylol am Ende abzudestillieren. Nach Zugabe von weiteren 0,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 22,1 Teilen 2-(Acetoacetamido)-benzoesäure wird analog der vorigen Veresterung bis zu einer Säurezahl von kleiner als 25 verestert und das Xylol am Ende der Veresterung abdestilliert.

50

7b) Ester aus 7a) und 1 Moläq. Talgfettsäure und 1 Moläq. 2-Hydroxy-3-naphtoesäure

- 300 Teile Oxaalkylat 7a) werden mit 25,5 Teilen einer handelsüblichen Talgfettsäure entsprechend Verbindung 1b) in Xylol bis zu einer Säurezahl von kleiner als 10 verestert. Nach Zugabe von weiteren 0,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 17,8 Teilen 2-Hydroxy-3-naphtoesäure wird unter Auskochen des Reaktionswassers bis zu einer Säurezahl von weniger als 20 verestert. Anschließend wird das Xylol abdestilliert.

8) Ester aus 7a) und 1 Moläq. Kolophonium und 1 Moläq. 2-Hydroxy-6-naphtoesäure

- 300 Teile Oxaalkylat 7a) werden mit 29,7 Teilen handelsüblichem disproportionierten Kolophonium entsprechend Verbindung 2) in Xylol bis zu einer Säurezahl von kleiner als 20 verestert. Nach Zugabe von 0,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 17,8 Teilen 2-Hydroxy-6-naphtoesäure wird analog Verbindung 7b) bis zu einer Säurezahl von weniger als 18 weiterverestert und anschließend das Xylol abdestilliert.

9a) Diaminopropan + 4 PO + 32 EO

- 50 Teile 1,3-Diaminopropan werden analog Verbindung 5a) mit 156,8 Teilen Propylenoxid bei 90 - 110 °C oxpropyliert und nach Zugabe von 2 Teilen Natriummethylat das entstehende Methanol unter reduziertem Druck entfernt. Anschließend setzt man mit 951,3 Teilen Ethylenoxid bei 120 - 140 °C und 2 - 4 bar um. Das erhaltene Oxaalkylat besitzt eine Hydroxylzahl von etwa 131.

9b) Ester aus 9a) und 1 Moläq. Talgfettsäure und 1 Moläq. Kolophonium

- 300 Teile 9a) werden mit 47,5 Teilen handelsüblicher Talgfettsäure und 59,8 Teilen disproportioniertem Kolophonium nach Zugabe von 6 Teilen Zinnpulver, 1,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 150 Vol.-Teilen Xylol bei 155 - 165 °C innerhalb von 16 Stunden unter Auskochen des Reaktionswassers verestert. Nach Abdestillieren des Xylols erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 20.

10a Oxaalkylat aus Diethylentriamin + 10 PO + 40 EO

- 50 Teile Diethylentriamin werden analog Verbindung 6a) mit 281,3 Teilen Propylenoxid und nach Zugabe von 2,5 Teilen Natriummethylat und Entfernen des Methanols unter reduziertem Druck mit 853,3 Teilen Ethylenoxid umgesetzt. Das Produkt hat eine Hydroxylzahl von etwa 115.

10b) Ester aus 10a) und 3 Moläq. Tallölfettsäure

- 300 Teile Oxaalkylat 10a) werden mit 100 Teilen handelsüblicher Tallölfettsäure entsprechend Verbindung 10) nach Zugabe von 3 Teilen Borsäure und 200 Teilen Xylol bei 155 - 160 °C innerhalb von 12 Stunden verestert. Nach Abdestillieren des Xylols erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 18.

11) Ester auf Basis von 10a) und 2 Moläq. Tallölfettsäure und 2 Moläq. Sulfobbernsteinsäurehaloestergruppen

- 300 Teile Ester 10b) werden in Gegenwart von 0,1 Teilen pulverisiertem Ätznatron mit 24 Teilen Maleinsäureanhydrid innerhalb von 4 Stunden bei 70 - 80 °C verestert und durch Zugabe einer Lösung aus 30,9 Teilen Natriumsulfit in 657 Teilen Wasser innerhalb von 3 Stunden bei 75 - 85 °C umgesetzt.

Nach Zugabe von 2 Teilen Natriummethylat mit 70 Teilen Ethylenoxid umgesetzt. Das erhaltene Produkt hat eine Hydroxylzahl von 115.

12b) Ester aus 12a) und 2 Moläq. Talgfettsäure

500 Teile Oxalkylat 12a) werden mit 123,5 Teilen handelsüblicher Talgfettsäure analog Beispiel 1b) nach Zugabe von 3 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 200 Vol.-Teilen Xylol bei 155 - 165 °C innerhalb von 15 Stunden verestert.

Nach Abdestillieren des Xylols erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 15.

13) Ester auf Basis 12a) und 2 Moläq. Talgfettsäure und 2 Moläq. Sulfobbernsteinsäurehalbestergruppen

300 Teile 12b) werden in Gegenwart von 0,1 pulverisiertem Ätznatron mit 28 Teilen Maleinsäureanhydrid innerhalb von 3 Stunden bei 70 - 80 °C verestert und durch Zugabe einer Lösung aus 34,7 Teilen Natriumsulfit in 674 Teilen Wasser innerhalb von 3 Stunden bei 75 - 85 °C umgesetzt.

14) Ester auf Basis von Malonsäure und 3 Moläq. 5a)

600 Teile Oxalkylat 5a) werden mit 30,9 Teilen Malonsäure bei 70 - 80 °C unter Stickstoffgas erwärmt. Nach Zugabe von 3 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 200 Vol.-Teilen Xylol 10 Stunden lang auf 155 - 165 °C erhitzt und das Reaktionswasser durch Auskochen entfernt. Nach Abdestillieren des Xylols hat das Produkt eine Säurezahl von weniger als 10, eine Hydroxylzahl von etwa 106 und enthält pro Molekül 12 Propylenoxid-Einheiten und 72 Ethylenoxid-Einheiten.

15) Ester aus 14) und 8 Moläq. Ölsäure

300 Teile Oxalkylat 14) werden mit 159 Teilen handelsüblicher Ölsäure analog 1b) nach Zugabe von 2,1 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 150 Vol.-Teilen Xylol bei 155 - 165 °C innerhalb von 18 Stunden verestert. Nach Abdestillieren erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 25.

16) Ester auf Basis 14) und 4 Moläq. Ölsäure und 4 Moläq. Sulfobbernsteinsäurehalbestergruppen

300 Teile Verbindung 14) werden mit 80 Teilen handelsüblicher Ölsäure analog 1b) bis zu einer Säurezahl von weniger als 10 verestert. Anschließend wird in Gegenwart von 0,1 Teilen pulverisiertem Ätznatron mit 27,7 Teilen Maleinsäureanhydrid innerhalb von 3 Stunden bei 70 - 80 °C weiter verestert und anschließend durch Zugabe einer Lösung von 35,6 Teilen Natriumsulfit in 824 Teilen Wasser zum Sulfobbernsteinsäurehalbester umgesetzt.

17) Polyblockpolymerisat auf Basis von Malonsäure und 5 Moläq. 5a)

600 Teile Oxalkylat 5a) werden analog Beispiel 14) mit 37 Teilen Malonsäure bis zu einer Säurezahl von weniger als 8 verestert. Das Produkt hat eine Hydroxylzahl von etwa 100.

18) Ester von 17) mit 4 Moläq. Talgfettsäure und 4 Moläq. Kolophonium

300 Teile Verbindung 17) werden mit 45 Teilen handelsüblicher Talgfettsäure und 25,3 Teilen disproportioniertem Kolophonium analog Verbindung 1b) nach Zugabe von 6 Teilen Zinnpulver und 2 Teilen p-

19) Ester auf Basis von Malonsäure und 5 Moläq. 5a) und 4 Moläq. Sulfobbernsteinsäurehalbestergruppen

300 Teile Oxalkylat 5a) werden mit 37 Teilen Malonsäure bis zu einer Säurezahl von weniger als 8 verestert.

- Benzoessäure analog Verbindung 1b) nach Zugabe von 2 Teilen Zinnpulver und 150 Vol.-Teilen Xylol bei 155 - 165 °C in 12 Stunden verestert. Nach Abdestillieren des Xylols hat das Produkt eine Säurezahl von weniger als 25. Anschließend wird in Gegenwart von 0,1 Teilen pulverisiertem Ätznatron und 16,4 Teilen Maleinsäureanhydrid innerhalb von 3 - 4 Stunden bei 70 - 80 °C weiterverestert und anschließend durch Zugabe einer Lösung von 21,1 Teilen Natriumsulfit zum Sulfobbernsteinsäurehalbester umgesetzt.

20a) Ester auf Basis von Adipinsäure und 2 Moläq. Verbindung 7a)

- 600 Teile Oxalkylat 7a) werden entsprechend Beispiel 14) mit 13,6 Teilen Adipinsäure bis zu einer Säurezahl von weniger als 14 verestert. Das erhaltene Polyblockpolymerisat hat eine Hydroxylzahl von etwa 53 und enthält 16 Propylenoxid-Einheiten und 120 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül.

20b) Ester aus 20a, und 4 Moläq. Kolophonium

- 300 Teile Verbindung 20a) werden mit 55,8 Teilen handelsüblichem Kolophonium nach Zugabe von 8 Teilen Zinnpulver und 1,5 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 150 Vol.-Teilen Xylol bei 155 - 165 °C innerhalb von 18 Stunden unter Auskreisen des Reaktionswassers verestert. Nach Abdestillieren des Xylols erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von weniger als 30.

21a) 1,2-Diaminoethan + 8 PO + 48 EO

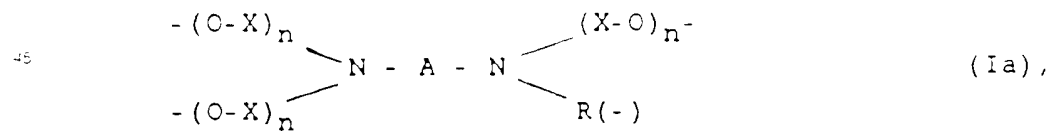
- 1,2-Diaminoethan werden unter Rühren analog Beispiel 5a) unter Zuführen von 386,6 Teilen Propylenoxid und 1760 Teilen Ethylenoxid bei 90 bis 140 °C bei 3 bis 5 bar oxalkyliert. Das erhaltene Produkt hat eine Hydroxylzahl von etwa 85.

21b) Ester von 21a) mit 1 Moläq. Dimer-Fettsäure

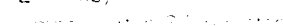
- 500 Teile Oxalkylat 21a) werden mit 145 Teilen einer handelsüblichen dimerisierten Fettsäure, die etwa 22 Gew.-% trimerisierte Fettsäure enthält, nach Zugabe von 200 ml Xylol und 5 Teilen p-Toluolsulfonsäure bei 150 bis 160 °C für 16 Stunden im Rückfluß unter Auskreisen des Reaktionswassers erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols erhält man eine Säurezahl von weniger als 30.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von blockierten Blockoxalkylatpolyestern (I), die sich aus a) 1 bis 10 trivalenten oder tetravalenten Blockoxalkylat-Einheiten auf Basis von Diaminen oder Polyaminen (Aminoalkylate) mit der allgemeinen Formel (Ia)



- b) monovalenten, durch die allgemeine Formel (Ib)



beschrieben sind, wobei A und B jeweils eine Formeleinheit darstellen, die ein oder mehrere Kohlenstoffatome, Sauerstoffatome, Stickstoffatome und Wasserstoffatome in der Formeleinheit (a) bis (b) enthält.

6. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Z^6 einen Acylrest der Formel $-\text{CO}-\text{B}-\text{COOM}$, in der B eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{M})-$ oder $-\text{C}_6\text{H}_4-$ und M ein Kation ist, bedeutet.

7. Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Z^6 einen Acylrest der Formel $-\text{CO}-\text{B}-\text{COO}-(\text{X}-\text{O})_n-\text{Y}-\text{R}^2$, in der B und X die genannten Bedeutungen haben, Y eine direkte Bindung oder eine Gruppe der Formel CO bedeutet, m im Falle $\text{Y} = \text{CO}$ eine Zahl von 1 bis 50 und im Falle $\text{Y} =$ direkte Bindung eine Zahl von 0 bis 50 und $\text{Y}-\text{R}^2$ ein Alkylrest einer Fettsäure mit 8 bis 20 C-Atomen, ein C_8 - C_{22} -Alkylrest eines Fettalkohols, ein Acylrest einer monofunktionellen Harzsäure, Phenyl, Naphthyl, C_8 - C_{22} -Alkylphenyl oder C_{10} - C_{24} -Alkyl-naphthyl ist, bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I), dadurch gekennzeichnet, daß man Diamin-oxalkylate der Formel (Ia), in der die freien Valenzen an den Polyglykoletherketten durch $Z^1 =$ Wasserstoff abgesättigt sind, teilweise oder ganz mit Carbonsäuren der Formel H-Z oder Gemischen daraus, wobei Z eine oder mehrere der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen Z^2 bis Z^6 und mindestens eine davon die Bedeutung Z^2 , Z^4 oder Z^6 hat, in einer oder mehreren Reaktionsstufen unter Veresterung umsetzt.

9. Verfahren zur Herstellung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I), dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehrere Diamin-oxalkylate der Formel (Ia), in der die freien Valenzen an den Polyglykoletherketten durch $Z^1 =$ Wasserstoff abgesättigt sind, in einer ersten Reaktionsstufe durch Veresterung mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}-\text{B}-\text{COOH}$, worin B die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, im Molverhältnis von 2:1 bis 10:9 miteinander verknüpft.

10. Verfahren zur Herstellung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I), dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehrere Diamin-oxalkylate der Formel (Ia), in der die freien Valenzen an den Polyglykoletherketten schon zum Teil mit Monocarbonsäuren des in Anspruch 8 definierten Typs der Formel H-Z verestert sind, in einer zweiten Reaktionsstufe mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}-\text{B}-\text{COOH}$, worin B die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, im Molverhältnis von 2:1 bis 10:9 miteinander verknüpft.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einführung von anionischen Resten in die Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) die Diamin-oxalkylate der Formel (Ia) oder solche teilweise mit Monocarbonsäuren der Formel H-Z veresterte Diamin-oxalkylate, sofern letztere noch freie Hydroxygruppen aufweisen, mit den Sulfato-Rest liefernden Verbindungen umsetzt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einführung von anionischen Resten in die Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) die Diamin-oxalkylate der Formel (Ia) oder solche teilweise mit Monocarbonsäuren der Formel H-Z veresterte Diamin-oxalkylate, sofern letztere noch freie Hydroxygruppen aufweisen, mit einem Überschuß an Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}-\text{B}-\text{COOH}$ oder deren Anhydride zu den entsprechenden Halbestern umsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle von in die Diamin-oxalkylate der Formel (Ia) oder in solche teilweise mit Monocarbonsäuren der Formel H-Z veresterte Diamin-oxalkylate als anionischen Rest eingeführten Maleinsäurehalbestergruppen die letzteren nachträglich durch Umsetzung mit Sulfiten oder Hydrogensulfiten in die entsprechenden Sulfobismaleinsäurehalbester überführt.

14. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

15. Verwendung nach Anspruch 14 als Kupplungshilfsmittel, Emulgator, Dispergiermittel, Präparationsmittel für Feststoffdispersionen, insbesondere Farbmischdispersionen, Korrosionsschutz- und Metallbearbeitungsmittel, sowie als Netz- und Färbereihilfsmittel.

16. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

17. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

18. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

19. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 18 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

20. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 20 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

21. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 22 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

22. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 23 bis 24 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

23. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 26 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

24. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 28 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

25. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 29 bis 30 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

26. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 31 bis 32 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

27. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 33 bis 34 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

28. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 35 bis 36 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

29. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 38 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

30. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 39 bis 40 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

31. Verwendung einer nach einem oder mehreren der Ansprüche 41 bis 42 definierten Verbindung mit der Struktur eines modifizierten Blockpolymersates (I) als oberflächenaktives Mittel.

19 Verwendung nach Anspruch 15 als Emulgier- und Lösevermittler bei der Herstellung von Reinigungsverstärkern und Carrieremulsionen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 341 593 A3**

(1)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(2) Anmeldenummer: **89108118.4**

(5) Int. Cl.⁵ **C08G 65/32, B01F 17/00**

(21) Anmeldetag: **05.05.89**

(3) Priorität: **11.05.88 DE 3816126**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.89 Patentblatt 89/46

(34) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(98) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **09.01.91 Patentblatt 91/02**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Uhrig, Heinz**
Feldbergstrasse 59
D-6374 Steinbach/Taunus(DE)
Erfinder: **Weide, Joachim**
Im Stückes 63
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(54) **Modifizierte Blockpolymerisate, ihre Herstellung und Verwendung.**

(57) Die ständig spezifischer werdenden Anforderungen an die Eigenschaften von Pigmenten, besonders auf dem Drucksektor machte die Entwicklung gezielter Dispergier-, Emulgier- und Kupplungshilfsmittel notwendig.

Erfindungsgemäß werden aus Oxaalkylaten von aliphatischen bzw. cyclischen, in erster Linie primären Diaminen oder Polyaminen, bzw. aus durch vorherige Verknüpfung solcher Oxaalkylate mit Dicarbonsäuren entstandenen Blockpolymerisaten (mit wiederkehrenden Struktureinheiten des vorgenannten Oxaalkylat-Typs), durch die Veresterung der endständigen Hydroxygruppen in diesen Aminoxaalkylaten mit Fettsäuren bzw. aromatischen Carbonsäuren und/oder Harzsäuren, sowie gegebenenfalls nachträgliche Umsetzung von noch vorhandenen freien Hydroxygruppen mit Dicarbonsäuren und Sulfit zu den entsprechenden (anionische Reste aufweisenden) Halbestern neue Substanzen erhalten, die für die verschiedensten Anwendungsbereiche auf dem

EP 0 3 593 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 8118

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D.X	DE-A-2 260 969 (BEECHAM GROUP LTD) * Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 20; Seite 5, Zeile 24 - Seite 6, Zeile 16; Ansprüche *	1-3,5,8, 14	C 08 G 65 32 B 01 F 17 00
X	WO-A-8 600 081 (THE LUBRIZOL CORP.) * Seite 11, Zeilen 2-21; Seite 14, Zeilen 7-20; Seite 15, Zeilen 11-22; Beispiele; Ansprüche *	1-4,6, 9-10,12, 14,15	
X	DE-A-2 849 329 (CIBA-GEIGY) * Seite 6, Zeilen 4-23; Seite 7, Zeilen 13-24; Beispiele 1-11; Ansprüche *	1-3,6,8, 11,14-17	
X	US-A-4 200 585 (CIBA-GEIGY) * Spalte 1, Zeilen 40-58; Spalte 2, Zeilen 10-26; Spalte 2, Zeilen 42-57; Beispiele; Ansprüche *	1-3,6,8, 11,14-17	
X	US-A-3 894 070 (NIKKA CHEMICAL IND. CO.) * Spalte 3, Zeilen 58-70; Beispiele 3-7; Anspruch 1 *	1-3,6, 8-11, 14-17	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 273 (G-256), 13. Dezember 1984; & JP-A-59 145 293 (KAO SEKKEN K.K.) 02-08-1984 * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 08 G C 07 C

KATEGORIE DER BENANNTEN DOKUMENTE
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet;
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A technologischer Hintergrund
D Dokument, das die Erfindung betrifft
D.X Dokument, das die Erfindung betrifft und das als Prioritätsdokument bezeichnet wird

Ein Dokument, das die Erfindung betrifft, das jedoch erst nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D, das die Erfindung betrifft, das jedoch erst nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D, das die Erfindung betrifft, das jedoch erst nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

Mit der Erfindung zusammenhängendes Dokument
Dokument, das die Erfindung betrifft